

## マンガングル石の還元中の変化について

森棟 隆弘・池田 正夫・島崎 利治

高畑 謙治・杉山 毅

### Several Changes in the Reduction of Manganese Ore for Ferro-alloy Production.

Takahiro MORIMUNE・Masao IKEDA・Toshiharu SHIMAZAKI  
Kenji TAKABATAKE・Takeshi SUGIYAMA

In producing ferro-manganese we reduce Mn ore in electric furnace or high temperature blast furnace, the path of their chemical change of manganese oxide is not clearly known in raising the temperature. We tried to reduce them in the presence of CO or solid carbon in small muffle furnace from the temperature of 700°C to 1500°C. And every 100°C the sample were extracted and examined by X-ray. In these tests, the sample ores were pyrolusite ( $\text{MnO}_2$ ) and contained small amount of braunite ( $\text{MnO} \cdot 3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) and  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

Next results were known in reducing heating. At 700°C;  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  and MnO appeared. At 800°C; No change. At 900°C; MnO increased,  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$  appeared. At 1000°C; MnO a little increased. At 1100°C; Almost all structure were MnO,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  decreased. At 1200°C; MnO increased. At 1300~1400°C; No change. At 1500°C;  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  disappeared, MnO decreased and Fe-Mn solid solution appeared, but Mn carbides ( $\text{Mn}_3\text{C}$ ,  $\text{Mn}_5\text{C}_4$ ) were not formed.

#### I 緒 言

マンガングルを高温電気炉又は高温高炉で還元してフェロマンガンを造る場合に、マンガングルの化学変化はただ想像されるだけで、それについて調べたものが無い。これらのことから著者らはインド産マンガングルを使ってCOガス又は炭素の存在下でグル石を700°Cから1500°C迄の間で加熱還元し、100°C毎にサンプルを取りX線で調べ、マンガングル化合物の変化と金属マンガングル; マングングル炭化物となる温度を調べた。

又各種の化合物の生成について熱力学的にも考察を加へたが、マンガングル炭化物については足掛りが出来た程度でなお深い研究を要する。

これ等のことについての今迄の研究者はT.Yagi-hashi、K.Asada らで、COガスを使いマンガングルの還元挙動を解析している。著者らも昭和15年に、マンガングル石が各種の形のものがあることを示し、その製練法に言及している。

#### II 使用 グル 石

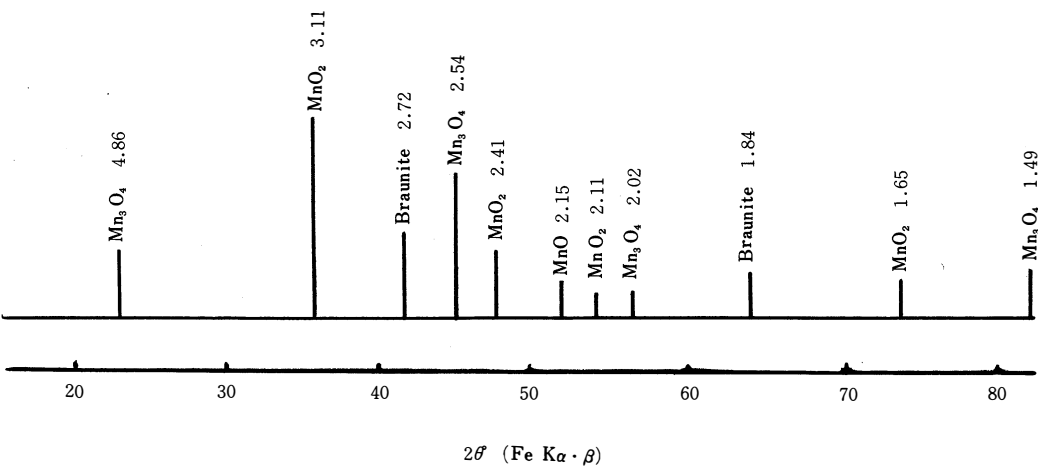
使ったマンガングル石はインド産で、表-1に示す様にMnが高く41.1%、 $\text{SiO}_2$ ;12.2%、T.Fe;10.1%でP、Sが低く、優良グル石に属するものである。

マンガングル原グル石のX線の判定はマンガングル石の種類が極めて多く、そのうえ、そのX線数値が相互に近いので、正確な判定は極めて困難であるが、還元

\* 日本特殊アロイK.K    \*\* 理学電機K.K

したものはやや単純な成分となることから、これを参考として原鉱を次のように判定した。すなわちこのマンガン鉱は $MnO_2$ （軟マンガン鉱）を主体とし

それに少量の褐マンガン鉱（Braunite; $MnO \cdot 3Mn_2O_3 \cdot SiO_2$ ）と硬マンガン鉱（ $MnO$ ）および $Mn_2O_3$ を含んでいるものとした。



図－1 インド、マンガン鉱石のX線回折曲線

マンガン鉱石の成分の複雑さについては2、3の文献があるが、著者らの一人が、それについて一つの報告を出している。<sup>(1)</sup>また近頃、金材研の八木橋、日本電工の浅田ら<sup>(2)</sup>によって、マンガン鉱石の性質と還元について報告されている。それは10種類のマンガン鉱についてのX線的研究、熱分析、熱天秤、CO還元曲線等を求めたものである。表－1、2、3は本実験に使ったマンガン鉱石、コークス、石灰石等の分析値である。

表－1 インド産マンガン鉱石分析値

成 分	T.Mn	MnO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	T.Fe	P	S	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
Wt %	47.1	74.5	12.2	28.9	0.103	0.004	5.17	0.01

(分析者 日本鋼管電気製鉄所)

表－2 コークス分析値

成 分	固定炭素	水 分	灰 分	揮発分	S
Wt %	88.44	1.6	10.61	0.95	0.60

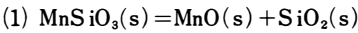
表－3 石灰石分析値

成 分	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO	S
Wt %	54.05	1.54	0.22	0.90	0.43	0.27

III 還元、加熱反応

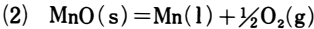
Mn還元に関係する反応式および熱力学的数値を本項で説明する。

§ 1 鉱物を加熱した場合

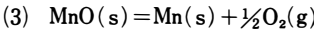


$\Delta G^0$ が負となる温度：°K

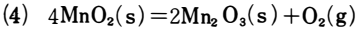
$\Delta G^0 = 5,920 - 3.1T \quad 1910^\circ$



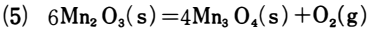
$\Delta G^0 = 95,400 - 19.7T \quad 4842^\circ$



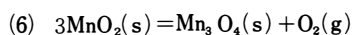
$\Delta G^0 = 91,950 - 17.4T \quad 5284^\circ$



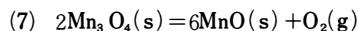
$\Delta G^0 = 38,880 - 50.40T \quad 771^\circ$



$\Delta G^0 = 49,440 - 31.60T \quad 1594^\circ$



$$\Delta G^\circ = 41,520 - 45.40T \quad 915^\circ$$



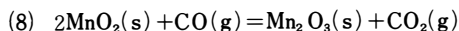
$$\Delta G^\circ = 109,920 - 62.56T \quad 1757^\circ$$

すなわち鉱物或いは化合物を熱しただけで反応するものは1000°K以下では(4)、(6)式で $\text{MnO}_2$ が $\text{Mn}_2\text{O}_3$ か $\text{Mn}_3\text{O}_4$ になる反応である。またこれ以上2000°K以下では(1)、(5)、(7)式であって $\text{MnO}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ がそれぞれできる。次に4800~5000°Kでは $\text{MnO}$ から金属 $\text{Mn}$ が生成するが、これは工業的温度でない高温である。

なお(1)~(3)式は文献(3)、(4)~(7)式は文献(2)による。

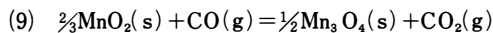
## § 2 COgas還元の場合<sup>(2)</sup>

COgasで還元した場合は以下の如く $\text{MnO}$ までは容易に達するが $\text{Mn}$ にはならない。

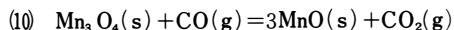


$$\Delta G^\circ \text{が負になる温度: } ^\circ\text{K}$$

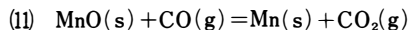
$$\Delta G^\circ = -48,060 - 4.49T \quad \text{any temp.}$$



$$\Delta G^\circ = -46,740 - 2.14T \quad \text{any temp.}$$



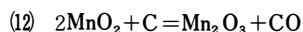
$$\Delta G^\circ = -12,540 - 10.57T \quad \text{any temp.}$$



$$\Delta G^\circ = 24,480 + 3.23T \quad \text{no reaction.}$$

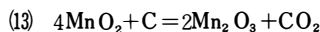
## § 3 Cで還元した場合

Cで還元するときは次のような反応式となる。

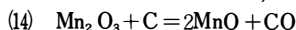


$$\Delta G^\circ \text{が負となる温度: } ^\circ\text{K}$$

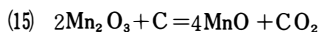
$$\Delta G^\circ = -7,200 - 46.39T \quad \text{any temp.}$$



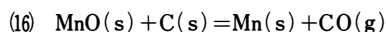
$$\Delta G^\circ = -55,320 - 50.60T \quad \text{any temp.}$$



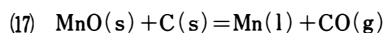
$$\Delta G^\circ = 18,180 - 47.07T \quad 386^\circ$$



$$\Delta G^\circ = -4,440 - 52.44T \quad \text{any temp.}$$



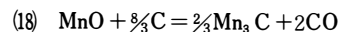
$$\Delta G^\circ = 65,250 - 38.35T \quad 1701^\circ$$



$$\Delta G^\circ = 68,700 - 40.65T \quad 1690^\circ$$

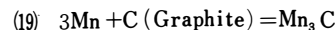
すなわち固体炭素による還元では $\text{MnO}$ になることは容易であるが、 $\text{MnO}$ からmetallic-Mnになるためには、1400°Cを少し越えた温度に加熱する必要がある。

しかしながら、この温度領域においては、(18)、(19)式で示されるマンガן炭化物の生成反応が起ることが知られている。<sup>(4)</sup>



$$\Delta G^\circ \text{が負になる温度: } ^\circ\text{K}$$

$$\Delta G^\circ = 122,000 - 84.40T \quad 1499^\circ$$



$$\Delta G^\circ = -3,870 + 3.63T \quad 1066^\circ \text{ under.}$$

## IV 実験方法

6~8 mesh に砕いたマンガן鉱石50gr石灰石15gr コークス15grを2号黒鉛ルツボに入れて、シリコ

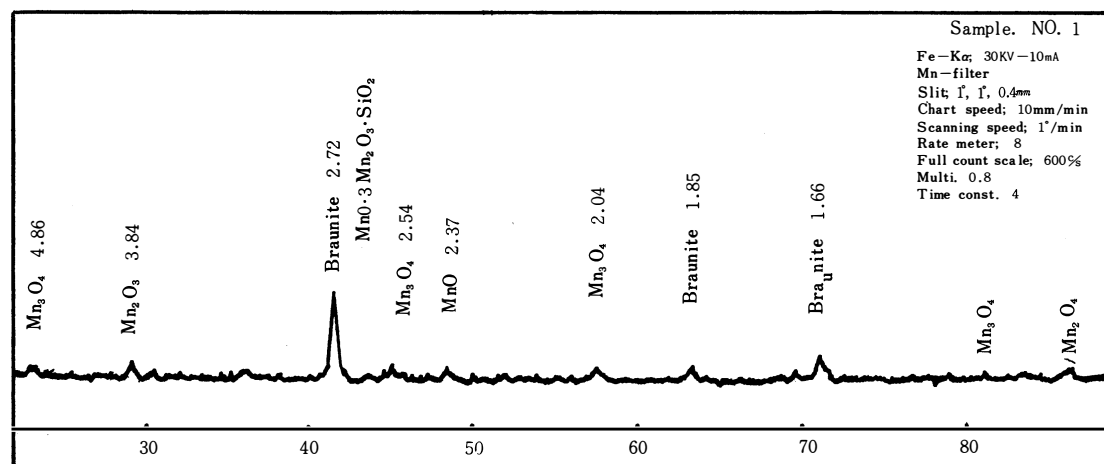


図-2 700°Cで還元した場合の廻折曲線

ニット・マックル炉内で加熱した。この実験の塩基度は配合から計算すると 1.3であった。その還元物の形を調べるにはX線を用い、電圧30KV、10mAで励起させたFe対陰極のX線管を使い、Mnフィルターを用いた。装置は理学電機製の自記X線装置である。

還元温度は 700℃から1500℃まで、100℃毎にサンプリングしたもので、前記のごとく固体炭素による還元を主としたものである。目標温度まで2時間で上昇せしめ、その目的温度で1時間保持した後、水中に投入し急冷した。サンプルの形状は1400℃のものまでは変化がなかったが、1500℃のものから溶

解していた。

## V 実験結果

図-2、は 700℃で還元したものの廻折曲線であって、 $Mn_3O_4$ に変化したものとBrauniteがかなり多く、少し $Mn_2O_3$ 、 $MnO$ らが見られ、 $MnO_2$ の形態のものが消失している。

図-3、は 800℃で還元したものだが、700℃のものとはあまり変化が見られなかった。しかし  $d=20.04$ の $Mn_3O_4$ のピークは出なかったし、 $d=1.42$ の $Mn_2O_3$ は良いピークが出なかった。

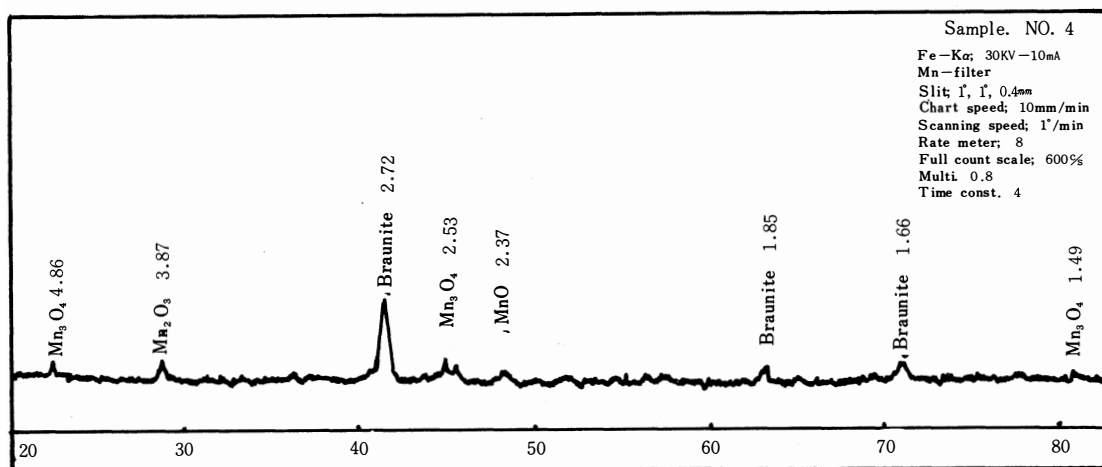


図-3 800℃で還元した場合

図-4、は900℃で処理した場合の廻折曲線でMnO ことである。  
がかなり増加してきたこと、 $\gamma$ - $Mn_2O_3$ 線が出てきた

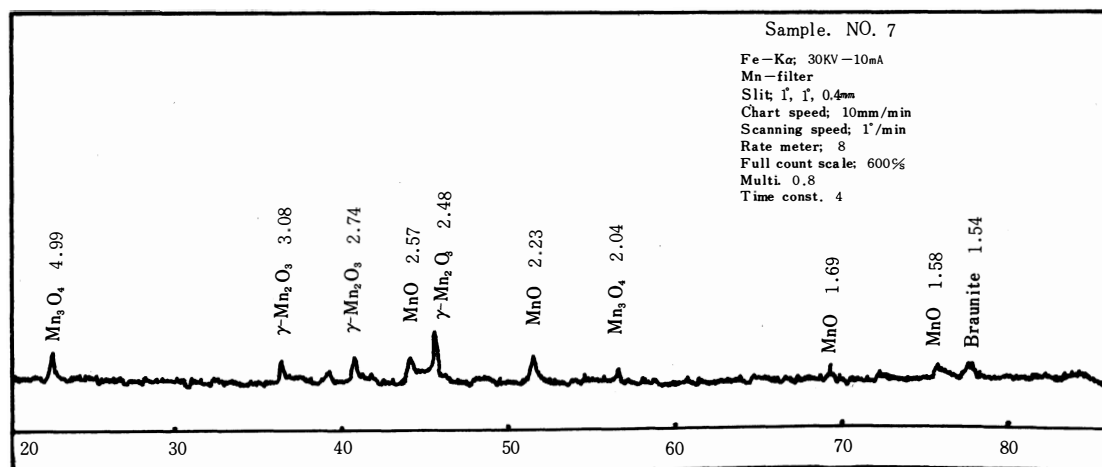


図-4 900℃で還元した場合

図-5、は1000℃で還元したものだが、900℃のものとはほとんど同じであるが、 $\text{MnO}$ が若干増加して

いる傾向が認められる。

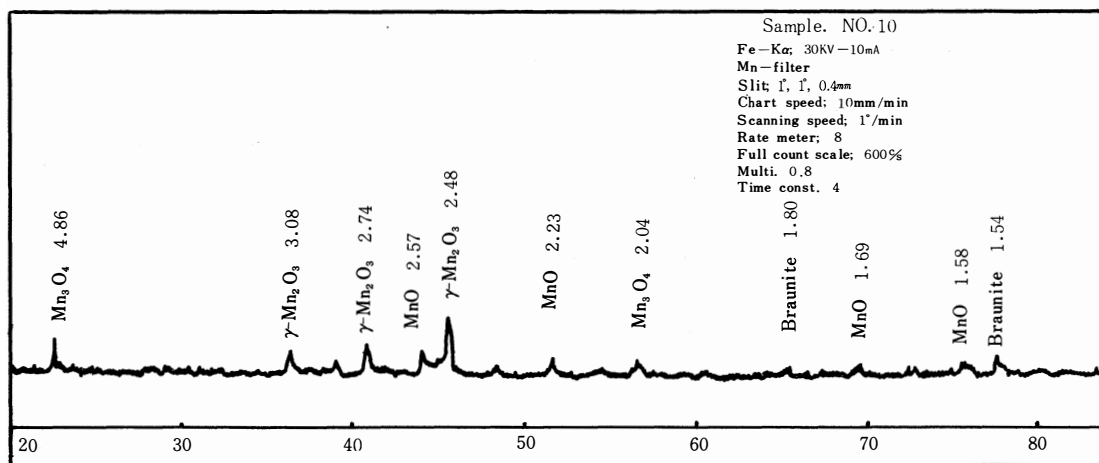


図-5 1000℃で還元した場合

図-6、は1100℃のものであるが、大部分 $\text{MnO}$ に変化し、900～1000℃で認められた $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 、Bra-

umite は検出されず、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ が若干残存している。

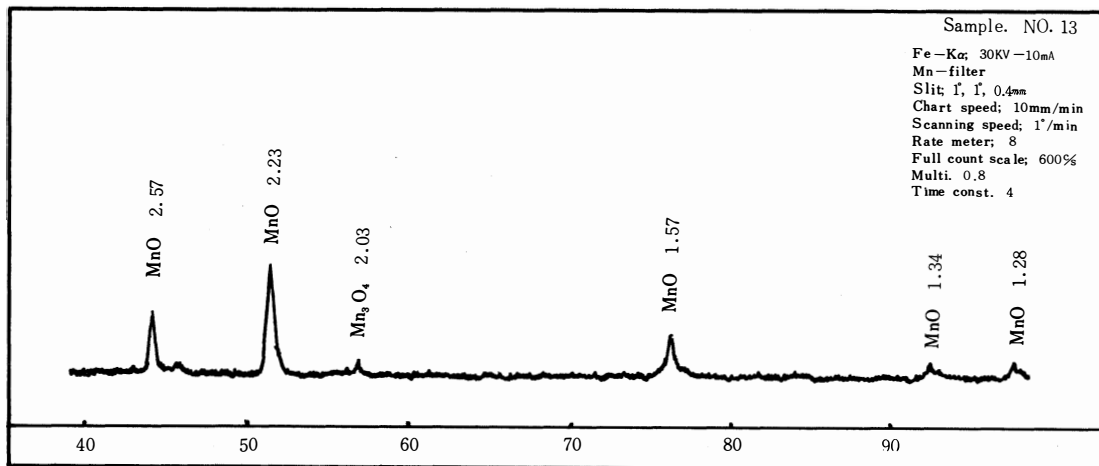


図-6 1100℃で還元した場合

図-7、は1200℃で還元した場合の廻折曲線であるが、1100℃のものと略同様な結果を与えており、図8で示される1300℃処理のものとも極く近似した結果が得られている。

図-9は1400℃で還元したもので、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ は消失している。

図-10は1500℃で還元したもので、理論的には $\beta\text{-Mn}$ 、 $\text{Mn}_3\text{C}$ 、 $\text{Mn}_3\text{C}_4$ および $\text{Fe-Mn}$ 固溶体らの生成

が考えられるが、X線では $\beta\text{-Mn}$ 、およびマンガン炭化物の生成は認められず、得られた廻折ピークは恐らく $\text{Fe-Mn}$ 固溶体、もしくは $\text{Fe-Mn-C}$ 系三元固溶体によるものと考えられるが、この固溶体の数値同定が出来ず必要に応じて、各種成分のフェロマンガンを作り、教値を求めて判定することが可能であるがなかなか時日を要する仕事である。

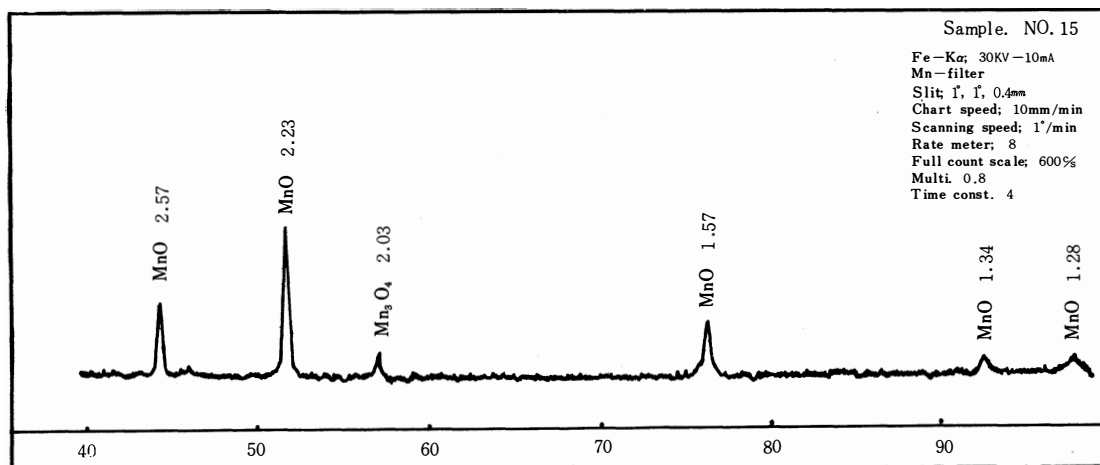


図-7 1200°Cで還元した場合

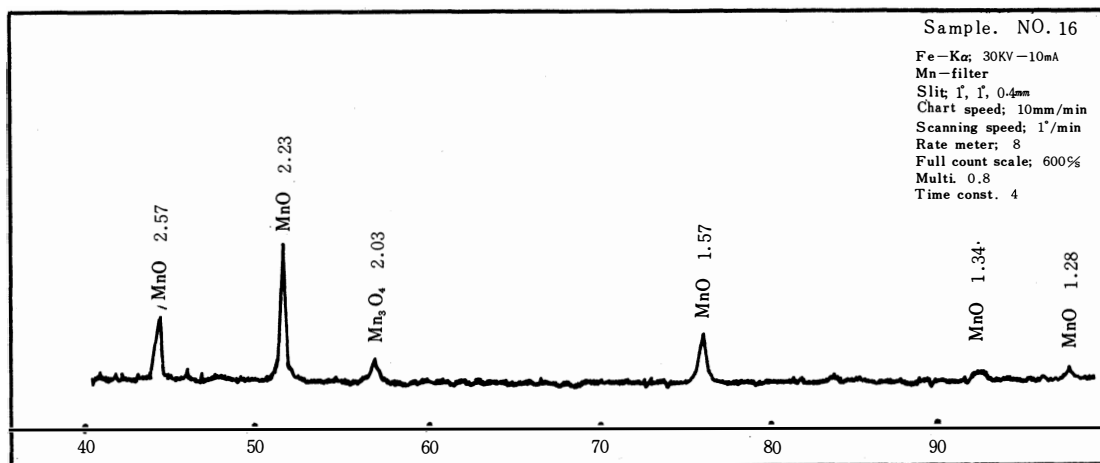


図-8 1300°Cで還元した場合

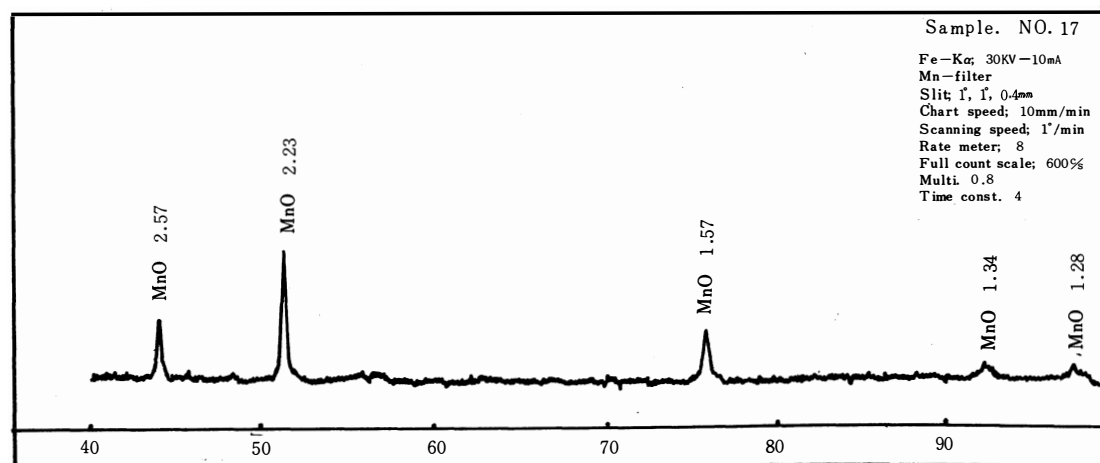


図-9 1400°Cで還元した場合

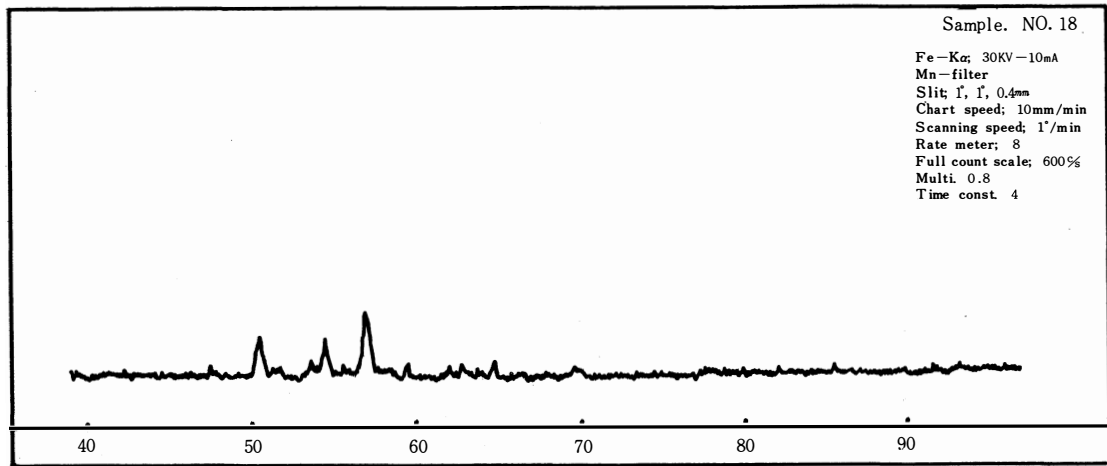


図-10 1500℃で還元して作ったFe-Mnの廻折曲線

## VI 結 論

マンガン鉱石の高温反応を細かく調べ、還元による変化を予想した。次に鉱石を黒鉛ルツボに入れ、700℃より1500℃までシリコニットマッフル炉中で還元し、その成分変化を自記X線で調べ、次の結論を得た。

- (1) 実験に使った鉱石は $\text{MnO}_2$ を主体とし、それにBrauniteおよび $\text{MnO}$ を含む。
- (2)  $\text{MnO}_2$ は700℃で還元したものでは見られないで $\text{Mn}_3\text{O}_4$ と $\text{MnO} \cdot 3\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot \text{SiO}_2$  (Braunite) に変わる。
- (3) 900℃に還元したものから $\text{MnO}$ がかなり多く検出されて、Brauniteが減ってきている。
- (4) 1000℃でBrauniteが消失し、1100～1400℃の温度域では $\text{MnO}$ と $\text{Mn}_3\text{O}_4$ のみ検出された。
- (5) 1500℃で完全にフェロマンガンとなっている。

(6) 以上のことから、この鉱石は1100℃で、殆んど $\text{MnO}$ に変化し、1400℃まで温度を高めても残留する $\text{Mn}_3\text{O}_4$ の量比は殆んど変化しないことから、予備還元温度としては1100℃が適当であると考えられる。

## VII 引 用 文 献

- (1) 森棟、低品位マンガン鉱処理における諸考察、日本鉄鋼協会誌、昭和15年、388～392 P
- (2) T.Yagihashi, K.Asada and Others; Studies on Properties and Reduction of Manganese Ores, Tetsu-To-Hagane, 1964. 11～19
- (3) O.Kubaschewski & Others, Metallurgical Thermochemistry, 4th.ed. P425
- (4) Elyutin, Pavlov & Others, Production of Ferroalloys Electrometallurgy. 114P